A 61 k　　31 B 4

昭45－41318

⑩特許公報　⑭公告　昭和45年(1970)12月24日

発明の数　1

（全9頁）

1

⑭安定な樹脂配合口紅製造法

㉑特　　願　昭41－7418
㉒出　　願　昭41（1966）2月10日
㉒発　明　者　光井武夫
東京都大田区田園調布4の5の12
同　神田吉弘
三鷹市上連雀573双葉荘内
同　森重庚子
東京都練馬区小竹町1の44
㉑出　願　人　株式会社資生堂
東京都中央区銀座7の5の5
代　表　者　森治樹
代　理　人　弁理士　大関和夫

図面の簡単な説明

第1図は本発明口紅を製造後1週間室温に放置した写真、第2図は同37での温度に於て3カ月間放置した写真で何れも殆んど変化を示していない。第3図及び第4図は従来の樹脂配合口紅の上記2例と同一の場合の写真で第3図のものは表面に若干の発汗が認められ、第4図のものは表面が多量の発汗で覆われていることを示す。第5図はプロピレングライコールモノラウレイト2部とポリアマイド樹脂1部より成る溶剤、第6図はヒマシ油2部、ポリアマイド樹脂1部より成る溶剤の製造後室温で1日放置した時の写真、又第7図は2－ヘキシルデシルアルコール2部とポリアマイド樹脂より成る溶剤の製造後室温で6カ月間放置した時の状態を示す写真である。

発明の詳細な説明

本発明は新規なる樹脂配合口紅製造法に係り、樹脂を口紅成分中に配合し、発汗の無い安定な口紅を提供せんとするものである。

従来樹脂配合口紅としては例えば米国特許第3148125号が公知であるが、これはプロピレングリコールモノラウレイトを主溶剤とし、ポリエチレングリコールモノラウレイト、ひまし油、

2

低級脂肪族アルコール等でポリアマイド樹脂を溶解し、これを口紅基剤中に添加して口紅を製造するものである。

しかしながらこの口紅は外観安定性（たとえば経日変化あるいは温度変化による発汗）、刺激性、嗜好性（匂い、味）、物理的性質、染料溶解性等口紅に対して要求される品質を必ずしも解決しているものではない。特に外観安定性、染料溶解性について問題があるのは後記のごとく樹脂を溶解する溶剤の選択にその原因があるものと考えられる。

本発明はポリアマイド樹脂と相溶性の良い溶剤を配合させることにより以上の諸欠点について研究した結果、これ等の欠点を除去した新規なる樹脂配合口紅を発見した。

周知のごとく化粧品としての口紅は直接人間の唇（粘膜）に塗布又は擦り込まれるものであるから粘膜の衛生上、その原料成分の選択、配合には充分なる注意と検討を必要とすることは当然である。特に樹脂配合口紅のような従来口紅に使用されなかつた新物質を配合する場合には前記のことが必要であるばかりでなく、使用される樹脂をいかにして製品中に安定に配合するかが製品特性の上で最も重大なことであるが、従来は安定に配合することが技術的に充分に検討されず且つ解決されていなかつたのである。

一般に口紅配合可能な樹脂としては、低分子量のポリアマイド樹脂が知られているが、これら樹脂を溶解する口紅中のオイル成分が樹脂を安定に配合すること、すなわち口紅の安定性に大なる役割を示すもので、このため一般的にこの種の樹脂を溶解する溶剤としては高級脂肪族アルコール、低級脂肪酸、低級脂肪族アルコール、脂肪酸エステル及びグリコールエステルなどが既知溶剤として知られている。然しこのうち、前述の化粧品としての条件すなわち刺激性、安定性、揮発性、溶解性等を満足する溶剤としては高級脂肪族アルコール、脂肪酸エステル、グリコールエステルなど

である。又高級脂肪族アルコールとしては特に皮膚に対する刺激がきわめて低く而もなるべく流動性のあるオイル状を呈するものが要求されるが、ラウリル、ミリスチル、パルミチル、ステアリルの各アルコールでは性状の点と刺激性の点で又、従来の樹脂配合口紅に用いられているラノリンアルコールなどの混合高級脂肪族アルコールでは本発明の目的とする外観安定性の点で問題があり、それぞれ口紅として使用不能である。

本発明者は各種の溶剤について検討した結果、これらのアルコールに代行し2－ヘキシルデシルアルコール、2－オクチルードデシルアルコール、2－デシルテトラデシルアルコールなどにて代表されるゲルベット反応により合成されるアルコール（以下ゲルベット系アルコールと称する）が樹脂口紅配合に最適であることを発見したものである。これらのアルコールはβ位に分岐を有する為に炭素数はミリスチルアルコール、アイコシルアルコール、テトラアイコシルアルコールに匹敵するも、常温で液体であり又、ラノリンアルコールなどの混合物と異り、単一成分にて供給されるものである。以上ゲルベット系アルコールは樹脂口紅成分オイルとして前記の諸性質を全て充分に満すものである。又これ等の高級脂肪酸とのエステル化合物、すなわち2－ヘキシルーデシルラウレイト、2－ヘキシルーデシルミリステイト、2－ヘキシルデシルパルミテイト、2－ヘキシルデシルステアレイト、2－オクチルードデシルラウレイト、2－オクチルードデシルミリステイト、2－オクチルドデシルパルミテイト、2－デシルーテトラデシルラウレイト及び2－ヘキシルーデシルアジペイト、2－ヘキシルーデシルセバケイト、2－オクチルードデシルアジペイト等のゲルベット系アルコールのエステル類（以下ゲルベット系アルコールのエステル化物と称する）も本発明に使用することが出来る。

以上のアルコール、エステル系化合物は口紅成分オイルとしての特徴を全て満すものであり、特にその内でも樹脂溶解性、刺激性について従来のものの欠点を解決するものであるのに対し、グリコールエステル系化合物は刺激性、毒性、金属との反応による口紅の黒変（口紅と金属容器部分との接触部分において口紅の表面部分が暗色化し外観を著しく悪化する）、折れに対する影響、樹脂溶解性の不完全さ等口紅成分として不適当である。

以上のごとく本発明のゲルベット系アルコール及びそれ等のエステル化合物の特性を応用して得られた口紅はいくつかの新規性を有しているが、これ等アルコールとエステル化合物の組合せの他に、メチルフエニルポリシロキサン等のシリコンオイルが口紅に配合する事により使用性を改善することは公知の事実である。然しこのシリコンオイルを樹脂配合口紅に配合することによりさらに口紅の安定性が増大されることも研究の結果発見された。なお口紅染料溶剤としてはポリアマイド樹脂と相溶性の良いピロリドン系誘導体、特にN－メチルピロリドン（特願昭３６－９６１２４）なる物質を添加した。本物質も前記の各種化合物と同様、粘膜を対称とした化粧品として充分にその刺激性、毒性を検討しその優秀性を確認したものである。

以上本発明の樹脂配合口紅は従来の樹脂配合口紅と全く異なり、その特徴とするところは前記の適当な溶剤を使用することによりその安定性、外観性等に大なる進歩を示した発明である。

次にこれ等の溶剤の特徴及び製品の各特性について詳記する。まず本発明による口紅〔Ａ〕と従来の樹脂配合口紅〔Ｂ〕との品質を比較すると次の通りである。

(1) 安定性（発汗性）

表－Ⅰ

経日	温度	発明品〔Ａ〕	従来の樹脂配合口紅〔Ｂ〕
1～3日	室温	発汗なし	発汗なし
	30～45℃	発汗なし	発汗多量あり
1週間	室温	発汗なし	発汗あり
	30～45℃	発汗なし	発汗多量あり
2カ月	室温	発汗なし	発汗多量あり
	30～45℃	発汗なし	発汗多量あり

上記表及び写真より明白なる如く本発明品とプロピレングライコールモノラウレート等を溶剤とした公知の口紅との安定性を比較すれば格段の差があり、本発明のものは経日変化を観察した結果、数カ月間にわたつて安定であり、発汗現象が起らない。一方従来品は室温に於て7日間で口紅表面に粒状に発汗し、外観をそこね商品価値を著しく損するばかりでなく、経日により発汗が激しくなると表面全体に汗が流れるために透明感が悪くなる欠点を有している。

而してこの発汗の原因は樹脂とプロピレングライコールモノラウレートまたはひまし油との相溶性が経日的に変化するため、すなわち樹脂、油分間の相平衡が経時的に且つ熱的にくずれいわゆる離漿現象を生じて発汗を生ずるものである。これに対し本発明による口紅は使用した溶剤と樹脂との相平衡が経日的、熱的にくずれず製品としての安定性が長期間保たれるためと考えられる。

次に個々の各種溶剤と樹脂との安定性を比較した結果は表－IIの通りであるが、この表にみられるごとくプロピレングライコールモノラウレート及びひまし油は樹脂との相溶性が悪いのに対し、本発明に用いられた溶剤の一つである2－ヘキシルデシルアルコールは樹脂との相溶性が良く安定であることは明らかであり、2－ヘキシルデシルラウレート、メチルフエニルポリシロキサン等樹脂との相溶性のあまり良くない他の原料も2－ヘキシルデシルアルコールと併用することによつて長期間にわたり安定な状態で樹脂を溶解することが出来ることは表－IIIにより明らかである。

表　－　II

	溶　剤 （溶剤2：樹脂1）	経日変化（室温）		
		1日間	1週間	1ケ月以上
1	プロピレングライコールモノラウレート	部分的に離漿	離漿する	完全に離漿
2	ひまし油	部分的に離漿	離漿する	完全に離漿
3	2－ヘキシルデシルアルコール	完全に溶解漿	完全に溶解	完全に溶解

表　－　III

混合溶剤＋樹脂	配合比	経日変化（室温）		
		2日間	1週間	1カ月以上
プロピレングライコールモノラウレート	2	部分的に離漿	離漿する	完全に離漿
ひまし油	1			
ポリアマイド樹脂	1			
2－ヘキシルデシルアルコール	2	完全に溶解する	完全に溶解する	完全に溶解する
2－ヘキシルデシルラウレート	1			
メチルフエニルポリシロキサン	1			
ポリアマイド樹脂	1			

(2)　刺激性

化粧品にとつて特に重要なことは製品及び使用される単品原料が皮膚に対し刺激性が可及的少ないことである。このため本発明者は各種溶剤個々及びそれ等の最終混合物である製品個々について動物試験並びに人体パッチテストを試みてその刺激性を追求した。

1.動物試験

皮膚パッチテスト（ＦＤＡ法に準ずる）

（試験方法）

毛を刈りとつた家兎の損傷を与えない皮膚へのパッチテストで検討する。試料1回につき6匹の家兎を使用し25㎜4方のあて布に0.5ミリリッター（㎖）の試料を塗布し、家兎は固定器で固定しテープであて布を押えゴム引の布で体を包む。24時間後あて布を取り除きその結果起つた反応を判定する。72時間後にも判定し、最終的に24時間後と72時間後の平均を取る。

（判定基準）

紅　斑	浮　腫
0：変化なし	0：変化なし
1：疑わしき変化	1：疑わしき変化
2：弱紅斑	2：弱い浮
3：紅　斑	3：浮腫
4：強紅斑	4：強い浮腫

(a)　試験動物の家兎各6匹よりなる2群のうち1群は通常行われるような毛を刈りとつておく、（A群と称する）。また別の1群は上記のように毛を刈りとつた後にその部分をあらかじめ傷をつける（B群と称する）。

(b)　次に被検物質を各群の家兎に塗布し、24時間後の評点は紅斑、浮腫を前の判定基準により5段階に分けて採点する。従つて24時間後における各群6匹の平均点としては次の4つの値が得られることになる。

(イ) A群の紅斑の平均値
(ロ) A群の浮腫の平均値
(ハ) B群の紅斑の平均値
(ニ) B群の浮腫の平均値

上記(イ)(ロ)の平均値を足して2で除したものが24時間後のA群に対する刺激の総平均値であり、(ハ)(ニ)の平均値を足して2で除したものが24時間後のB群に対する刺激の総平均値である。

(c)、(a)(b)と同様な方法でさらに塗布72時間後の平均値及び総平均値を求める。

(d)、(b)によつて得られた24時間後の総平均値と(c)によつて得られた72時間後の総平均値とを加えて2で除したものが最終的な刺激性の基準となる。

(結果)

表Ⅳ　各種単品溶剤の刺激性比較

溶　剤	家兎
プロピレングライコールモノラウレイト	3.25
2－ヘキシルデシルアルコール	2.0
2－ヘキシルデシルラウレイト	1.0
メチルフエニルポリシロキサン	1.0

表Ⅴ　混合溶剤の刺激性の比較

混合溶剤	配合比	家兎
プロピレングライコールモノラウレイト	2	3.0
ひまし油	1	
2－ヘキシルデシルアルコール	2	1.75
2－ヘキシルデシルラウレイト	1	
メチルフエニルポリシロキサン	1	

その他すべてゲルベツト系アルコール及びエステルは判定が2.0以下で刺激性は殆ど認められないが上表において明らかなごとく本発明に用いた溶剤は従来の樹脂配合口紅の溶剤より刺激性が極めて少なかつた。

以上表Ⅳ、Ⅴに示した1次刺激性確認のため動物塗布試験の他に2以下の判定であつたものを粘膜を対称とした試験、すなわち家兎を使用した眼瞼刺激テスト(Draize Eye Test)陰茎及び膣粘膜に対する刺激テストを行い粘膜に対する刺激性も極めて少いことを確認した。

次に以上の試験法による本発明口紅と従来迄の樹脂配合口紅との刺激性の比較を示す。

表　Ⅵ

口　紅	家　兎
従来の樹脂配合口紅	2.75
発　明　品	1.5

口紅に関しては表Ⅵの動物1次刺激性試験の他は粘膜を対称とした試験は行わず単品混合溶剤系のデータ(表Ⅳ、Ⅴ)を参考とした。但し動物試験結果の人体に対する関連性という意味を含め人体の閉塞パツチテストを行つた。次にその詳細を説明する。

2.人体テスト

閉塞パツチテスト(シユバルツベック法に準ずる)

(試験方法)

前膊又は上腕屈側部皮表の角質及び皮脂をセロテープにて除去し25㎜平方のリント布に試料を塗布し、これを皮膚表面に貼布し油紙で覆い紙絆創膏で四方を井桁にとめ、この上を更に繃帯で押える。試料は1回に6個までテスト可能である。

(反応判定時間)　判定は24時間及び48時間後に行う。但し反応が強く貼布局部に掻痒、疼痛等がある場合(陽性)には貼布を中止する。

(実施人員)　健康人　200名

(結　果)

	陽性者	陽性率
従来迄の樹脂配合口紅	8名	4%
本発明の口紅	0名	0%

3.嗜好性(匂い・味)

従来の樹脂配合口紅に用いられている溶剤のプロピレングライコールモノラウレイトは特殊の匂いがあり、経日により悪化するため、プロピレングライコールモノラウレイトを含有したこの種の口紅は製造時においても若干の匂いがあり、経日的にその製品自体の匂いが悪化する欠点をもつている。更にまたこの溶剤は非常に不快な特有の味があり、口紅溶剤として全く不適当である。これに対し2－ヘキシルデシルアルコール等の溶剤を使用した本発明品は殆んど無味であり、匂いも無く、経日によつても匂い、味は全く変化しないことが特徴である。

4.物理的性質

口紅の物理的性質特に重要なことは口紅使用時に相当の外的圧力を加えられるため、口紅の折れ

に対する強度が当然必要になる。この折れ強度について口紅測定用に若干改良を加えたペンデイン※すなわち一般的な口紅の折れ強度の最低限界は約350g/cm²であり、従来の樹脂配合口紅は一般的な口紅の折れ強度より劣り2－ヘキシルデシルアルコールを用いた場合は相溶性の良い事により外的圧力による折れが著しく向上したものと考えられる。

※グテスターによる本発明品と従来の樹脂配合口紅との比較測定結果を表Ⅶに示す。

表Ⅶ　折れ強度の比較

樹脂口紅	硬度	折れ強度	
	カードテンシヨンメーター	測定温度	折れ強度
従来の樹脂配合口紅〔B〕	36.0g/mm²	25℃	275～325g/cm²
発明品〔A〕	35.6	25	375≦425

5.染料の溶解性

従来の口紅製造法によると、ローラミンワックスを染料の主溶剤として用い、あらかじめ染料を溶解し後に樹脂を加えるが、染料の溶剤としては溶解性も悪く、溶解残渣もあつて不適当である。これに対し本発明品は染料溶剤として著しい特性を有するN－メチルピロリドン（特願昭39－69124）を用いて染料を溶解しており、N－メチルピロリドンは同時にポリアマイド樹脂、2－ヘキシルデシルアルコール、メチルフエニルポリシロキサン等とも相溶性が良く樹脂配合口紅の染料溶剤として欠くべからざるものである。

以上各特性について記したごとく本発明は安定性（熱的・経日的）、刺激性、嗜好性、物理的性質、使用性等何れも従来の樹脂配合口紅に於ける欠点を除去し、樹脂配合口紅として最適なるものである。すなわち本発明の最も特徴とするところは2－ヘキシルデシルアルコール、2－オクチルドデシルアルコール、2－デシルテトラデシルアルコールなどに代表されるゲルベツト系アルコールまたはエステル化合物を配合し、新規且つ安定なる樹脂配合口紅を発明したことにある。

次に本発明の実施例を示す。（重量単位）

実施例1　無色透明口紅

処方

ポリアマイド樹脂	20.0
2－ヘキシルデシルアルコール	35.0
2－ヘキシルデシルラウレイト	25.0
メチルフエニルポリシロキサン	19.4
香料	0.6
計	100.0%

製法

2－ヘキシルデシルアルコール、2－ヘキシルデシルラウレイトにポリアマイド樹脂を加え120～130℃に加熱撹拌溶解し、これにメチルフエニルポリシロキサンを加え良く撹拌した後に香料を添加し口紅成型器に流し込み10～20℃にて冷却する。

備考

本発明による口紅の製造に当つては一般の口紅製造後いわゆるフレーミングを行わずして十分に光沢のある美麗な表面をもつのが特色である。

実施例2　無色透明口紅

処方

ポリアマイド樹脂	25.0
2－ヘキシルデシルアルコール	35.0
2－ヘキシルデシルアジペイト	20.0
メチルフエニルシロキサン	19.4
香料	0.6
計	100.0%

製法

実施例1と同様の操作にて行う

実施例3　染料使用による透明口紅

処方

ポリアマイド樹脂	22.5
2－ヘキシルデシルアルコール	37.5
2－ヘキシルデシルラウレイト	15.0
メチルフエニルポリシロキサン	20.0
N－メチルピロリドン	3.8
エオシン酸	0.6
香料	0.6
計	100.0%

製法

2－ヘキシルデシルアルコール、2－ヘキシルデシルラウレイトにポリアマイド樹脂を加え120～130℃に加熱し撹拌溶解し、これにエオシン酸を溶解させたN－メチルピロリドン溶液及びメチルフエニルポリシロキサンを加え良く撹拌した後香料を添加し口紅成型器へ流し込み10～20℃にて急冷する。

11

実施例4　レーキ使用による樹脂配合口紅

処方　ポリアマイド樹脂	18.0
2－ヘキシルデシルアルコール	30.0
2－ヘキシルデシルラウレイト	22.0
メチルフエニルポリシロキサン	18.0
N－メチルピロリドン	4.8
エオシン酸	0.6
レーキ	6.0
香　料	0.6
	計100.0%

製法

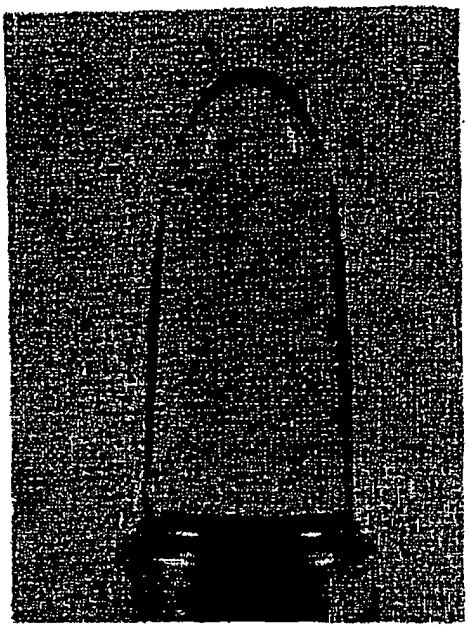
2－ヘキシルデシルアルコール、2－ヘキシルデシルラウレイトにポリアマイド樹脂を加え120～130℃に加熱撹拌溶解し、これにエオシン酸を溶解させたN－メチルピロリドン溶液及びメチルフエニルポリシロキサンを加え撹拌しながらレーキを加え更に激しく撹拌した後、香料を添加し口紅成型器へ流し込み10～20℃にて冷却する。

12

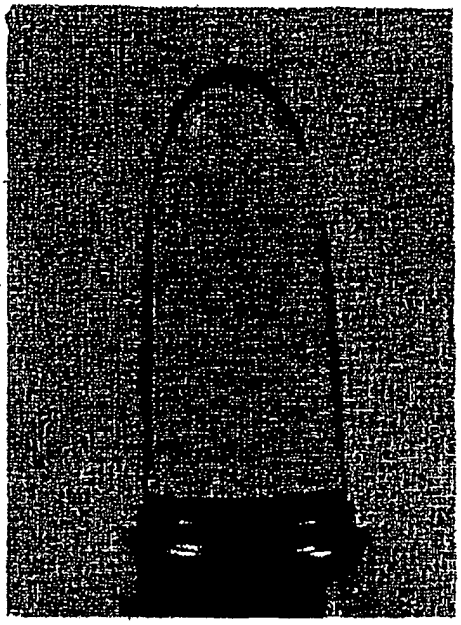
特許請求の範囲

1　口紅成分に高級側鎖アルコール類及びその高級脂肪酸エステル誘導体の1種又は2種以上とポリアマイド樹脂を配合することを特徴とする安定な樹脂口紅の製造法。

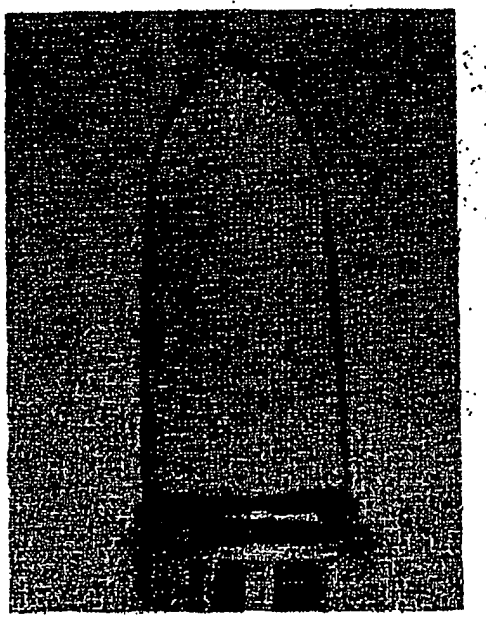
第1図



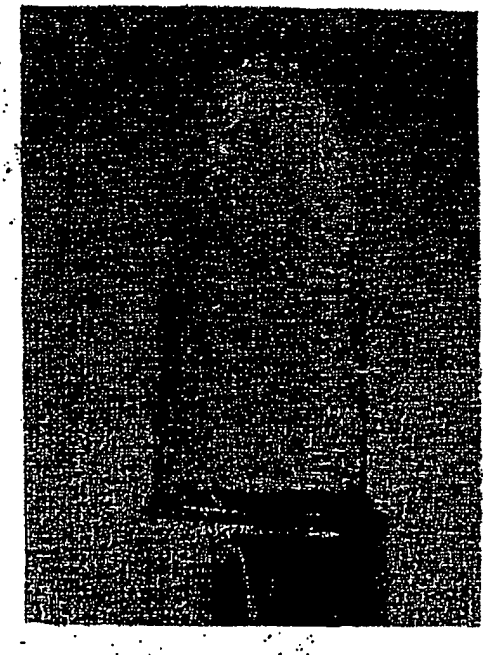
第2図



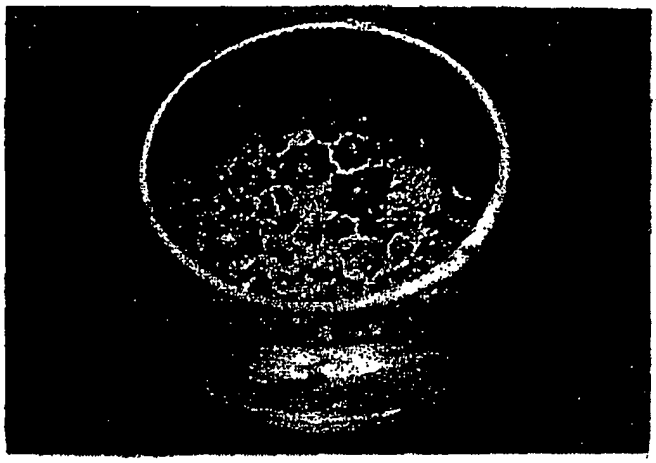
第3図



第4図

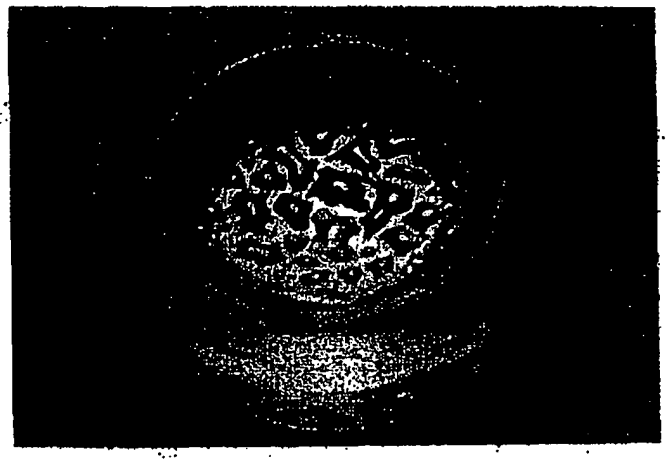


第5図



1. プロピレングライコールモノラウレイト　2部
ポリアマイド樹脂　1部
（条件：室温/日放置）

第6図



2. ひまし油　2部
ポリアマイド樹脂　1部
（条件：室温/日放置）

第7図



3. 2－ヘキシルデシルアルコール　2部
ポリアマイド樹脂　1部
（条件：室温6ヶ月放置）